

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. **** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the resin powder excellent in water redispersibility without adhesion on a wall surface without weld of powdered resin particles.

It is related with the method of drying a synthetic resin aqueous emulsion with a pulse-shock-waves dryer in detail, and manufacturing resin powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the synthetic resin used for coating material, various additive agents, etc. is shifting to synthetic resin water dispersing elements, such as moisture powder type resin and water soluble resin, from solvent system resin from viewpoints of workability etc. with pollution-free and saving resources as a measure against earth environment protection. The powdered resin easily distributed in water is called water redispersibility resin powder by adding water among these synthetic resin water dispersing elements, and carrying out stirring mixing. In order to add water to this water redispersibility resin powder just before using it, compared with the conventional synthetic resin water dispersing element, it has the features which reduction of a transportation cost and a package are easy and are easy to convey -- that storage stability is good and there are no worries about freezing, and it is easy to carry out discarding treatment of a container after use.

[0003]Usually, water redispersibility resin powder is manufactured by-izing [a synthetic resin aqueous emulsion] in the end of dried powder (therefore, called water re dispersion type resin powder). Although there are various the dried resin disintegration methods, for example, spray drying process, a freeze drying method, a reduced-pressure-drying method, etc. are mentioned, generally spraying distribution of the synthetic resin aqueous emulsion is carried

out into a hot wind from viewpoints of productivity etc., and the spray drying process which dries quickly and obtains a granular material is adopted widely, conveying by this hot wind. Since a fall and productivity will get worse remarkably in the evaporation efficiency of moisture if spray drying process makes hot blast temperature of a spray dryer low (100 ** or less) on the character which moisture is evaporated and is dried by a hot wind, In order to dry efficiently, hot blast temperature is made required more than at least 100 ** (preferably 120 **). Therefore, in this method, when it was resin with a low glass transition temperature, it had a fault, like the characteristics, such as water redispersibility, are remarkably inferior by melting and weld of a resin particle from which powder is not obtained that it is easy to adhere to a drying room wall surface.

[0004]The method of adding the water-soluble nature or the synthetic high polymer called protective colloid as a method of preventing weld of the resin particles by the heat at the time of such spray drying is known. For example, the method of adding and carrying out spray drying of the polyvinyl alcohol to a synthetic resin aqueous emulsion as protective colloid is proposed by JP,46-12907,B. Many methods of adding water soluble polymers which use the formalin condensate of a melamine sulfonate as protective colloid, such as a method (the patent No. 2666406 gazette), a polyvinyl pyrrolidone, a cellulosic, and polyacrylic acid, and drying, etc. are proposed. However, since there was the necessity of adding these water soluble polymers so much in order to reveal water redispersibility with good protection of weld of resin particles, etc., the characteristic of the original synthetic resin aqueous emulsion was spoiled, and it had the fault that especially a water resisting property became poor.

[0005]Although the manufacturing method of the polymer powder which has the core shell particle structure which consists of shell of the emulsion-polymerization object of alkali solubility and a core of the emulsion-polymerization object of insoluble in water nature is proposed by JP,5-194681,A and JP,7-187741,A, It had the fault that the disintegration of a polymer with a low glass transition temperature was difficult also especially in the polymer powder which has such a specific particulate structure.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the resin powder excellent in the method and water redispersibility which dry efficiently a synthetic resin aqueous emulsion without adhesion on a drying room wall surface without weld of a resin particle, and manufacture resin powder.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention persons also have little weld of resin particles, or resin adhesion on a drying room wall surface by drying a synthetic resin aqueous emulsion with a pulse-shock-waves dryer, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve an aforementioned problem, It finds out that resin powder with good redispersibility to water is

obtained, and came to complete this invention.

[0008]Namely, a manufacturing method of resin powder, wherein this invention dries a synthetic resin aqueous emulsion with a pulse-shock-waves dryer and uses it as powdered resin, a thing [temperature in a drying room of a pulse-shock-waves dryer / 40-80 **] preferably, A synthetic resin aqueous emulsion contains a gap or one or more sorts of protective colloid to be chosen from formalin condensate of polyvinyl alcohol or a melamine sulfonate one to 30% of the weight in resin solid content preferably, A synthetic resin aqueous emulsion is preferably manufactured by an emulsion polymerization, Resin powder obtained by a manufacturing method of that it is latex, such as what is called an acrylic (styrene) synthetic resin aqueous emulsion, a vinyl acetate synthetic resin aqueous emulsion, an ethylene vinyl acetate synthetic resin aqueous emulsion, and SBR, etc. and this resin powder is provided. Hereafter, this invention is explained in detail.

[0009]

[Embodiment of the Invention]The pulse-shock-waves dryer used for this invention is a dryer indicated, for example in JP,6-33939,B, a U.S. Pat. No. 4708159 gazette, etc., and is a dryer drying in an instant at low temperature.

[0010]A metering pump apparatus for this device to supply dried matter into a dryer, a pulse combustor device which is heat sources, A compressor device for air supplied in order to cool an atomizer (spray pump) device and combustion gas (secondary), It is constituted by devices, such as a drying room device with which dried matter is dried, a cyclone system which catches the end of dried powder, and a back filter device, It is also possible to equip the incidental device which controls wall surface adhesion of a dry matter by spraying dry air on a wall surface which is called an air sweeper if needed, and, It is also possible to equip the device which introduces the cold blast for cooling for making the temperature in a drying room fall further to a drying room etc.

[0011]In explosion (a pulse is generated), a pulse combustor device is a combustor device with very high combustor efficiency by cheating in pulsation per second tens of times - thousands of times about fuel within a burner, and can make pulse shock waves (a sound wave, a pressure wave) generate in addition to mere heat. These pulse shock waves draw internal moisture on the surface by giving a shock to the surrounding air layer of dried matter, and water evaporates in an instant with thermal energy on the surface. Thus, the desiccation by the pulse combustor device which can be used combining work of pulse shock waves, a sound wave, a pressure wave, and thermal energy is low temperature compared with the conventional spray drying process only depending on thermal energy, and, moreover, desiccation and disintegration are efficiently possible for it in an instant.

[0012]The synthetic resin aqueous emulsion of this invention is synthetic resin aqueous dispersion which carries out the emulsion polymerization of the polymerization nature

unsaturated monomer group underwater, and is obtained. The resin solid content is 20 to 70 % of the weight preferably.

[0013]Are usable in resin of the publicly known common use which the synthetic resin aqueous emulsion in particular of this invention is not limited, and is manufactured by an emulsion polymerization, Latex, such as what is called an acrylic (styrene) synthetic resin aqueous emulsion, a vinyl acetate synthetic resin aqueous emulsion, an ethylene vinyl acetate synthetic resin aqueous emulsion, and SBR, etc. can be illustrated. Of course, it is usable also in the resin which made drainage system resin other than a synthetic resin aqueous emulsion composite-ize by publicly known methods, such as a blend or formation of a composite-ized particle.

[0014]It is not limited in particular for the manufacturing method of the synthetic resin aqueous emulsion used for this invention, and can manufacture by the method of publicly known common use. For example, a method of a polymerization nature unsaturated monomer group being dropped and making it polymerize with a polymerization initiator into the aqueous phase containing an emulsifier, How to adjust the water dispersion of a polymerization nature unsaturated monomer with an emulsifier etc. beforehand, and make it polymerize with a polymerization initiator, What is called a soap free emulsion polymerization method etc. that polymerize the remaining polymerization nature unsaturated monomer groups after neutralizing a registration bundle and this acid radical are beforehand mentioned in the method and the polymerization nature unsaturated monomer group of carboxylic acid group content which use composition or a natural water soluble polymer instead of an emulsifier. For example, the manufacturing method of the emulsion which has JP,5-194681,A and a core shell particle structure given in JP,7-187741,A can also be used.

[0015]As a polymerization nature unsaturated monomer which has a hydrophilic functional group among the polymerization nature unsaturated monomers used for this invention, Especially if it is a compound it has a compound and a polymerization nature unsaturation group and a hydrophilic radical in one intramolecular, are not limited, but. For example (meta), acrylic acid, itaconic acid, maleic acid, or its monoester, Fumaric acid or its monoester, itaconic acid, or its monoester, Carboxylic acid group content polymerization nature unsaturated monomers and these salt;2-(meta) acrylamide 2-methylpropanesulfonic acid, such as crotonic acid and p-vinylbenzoic acid, Vinylsulfonic acid, styrene sulfonic acid, allyl(meta) sulfonic acid, Sulfonic group content polymerization nature unsaturated monomers and these salts, such as sulfoethyl (meta) acrylate and sulfopropyl (meta) acrylate; Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, vinyl pyrrolidone, N-methylvinyl pyridium chloride, (Meta) The 3rd class or the 4th class amino group content polymerization nature unsaturated monomers, such as allyl triethyl ammoniumchloride and 2-hydroxy-3-(meta) acrylic oxy PUROPIRUTORI methylanmmonium chloride, etc. are mentioned. These hydrophilic functional

group content polymerization nature unsaturated monomers may be independent, or may be used together two or more sorts.

[0016]As auxiliary hydrophilic functional group content polymerization nature unsaturated monomers other than the above hydrophilic functional group content polymerization nature unsaturated monomer, For example, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxyl group content polymerization nature unsaturated monomers, such as polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate, (Meta) An amide group content polymerization nature unsaturated monomer, such as acrylamide and n-methylol(meta) acrylamide, etc. are mentioned, and since the water redispersibility of water redispersibility resin powder is improved, it can be used.

[0017]Especially if it is a compound which has a polymerization nature unsaturation group in intramolecular as polymerization nature unsaturated monomers other than the above, are not limited, but. For example, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, hexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, The acrylic unsaturated monomer of acrylic ester (meta), such as nonyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, and stearyl (meta) acrylate; Maleic acid, The diester of unsaturated dibasic acid, such as fumaric acid and itaconic acid, styrene, p-methylstyrene, alpha-methylstyrene, p-chlorostyrene, KURORU methylstyrene, Nitrile system unsaturated monomers, such as aromatic unsaturated monomers, such as vinyltoluene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, Conjugate diolefin unsaturated monomers, such as butadiene and isoprene, divinylbenzene, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, methacrylic acid allyl, diallyl phthalate, Trimethylolpropane triacrylate, glycerin diaryl ether, Polyfunctional unsaturated monomers, such as polyethylene glycol dimethacrylate and polyethylene-glycol diacrylate, Vinyl system unsaturated monomers, such as ethylene, propylene, and isobutylene, vinyl acetate, Vinyl ester system unsaturated monomers, such as vinyl propionate, octylvinyl ester, Veova 9, Veova 10, and Veova 11 (Veova: ShellChemical Company trademark), Ethyl vinyl ether, propylvinyl ether, butylvinyl ether, Vinyl ether system unsaturated monomers, such as cyclohexylvinyl ether, Allyl ether system unsaturated monomers, such as ethyl allyl ether, VCM/PVC, Vinyl bromide, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, chlorotrifluoroethylene, Containing halogen unsaturated monomers, such as tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, pentafluoropropylene, perfluoro (propylvinyl ether), perfluoroalkyl acrylate, and perfluoroalkyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0018]As a polymerization nature unsaturated monomer which has other reactive functional groups, For example, epoxy group content unsaturated monomers, such as metaglycidyl acrylate (meta) and glycidyl methacrylate, Vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, vinyltris (beta-methoxyethoxy) Silang, Vinylsilane system unsaturated monomers, such as gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, An acrolein, diacetone acrylamide, vinyl methyl ketone,

Carbonyl group content unsaturated monomers, such as vinyl butyl ketone, die acetone acrylate, acetonitrile acrylate, acetoacetoxylethyl (meta) acrylate, a vinylacetophenone, and vinylbenzophenone, etc. are mentioned.

[0019]As occasion demands, a surface-active agent (emulsifier) can be used in the range of zero to 20 weight section to polymerization system unsaturated monomer 100 weight section. If it stops to illustrate a typical emulsifier, for example Alkyl sulfate, Alkane sulfonate, alkyl benzene sulfonate, alkyl aryl polyether sulfate, (**) Alkyl sulfosuccinate, polyoxyethylene alkyl sulfate, Anionic system emulsifiers, such as polyoxyethylene alkylphenyl sulfate :

Polyoxyethylene alkyl ether, The Nonion system emulsifiers, such as polyoxyethylene alkyl phenyl ether and a polyoxyethylene polyoxy propylene block copolymer : Sept Iles trimethylammonium bromide, Cation system emulsifiers, such as lauryl pyridiniumchloride : (meta) Acrylic acid polyoxyethylene ammonium sulfate, (Meta) Acrylic acid polyoxyethylene sulfonic acid soda, polyoxyethylene alkenyl phenylsulfonic acid ammonium, Polyoxyethylene alkenyl phenyl sodium sulfate, sodium allyl alkyl sulfosuccinate, acrylic acid (meta) polyoxypropylene sulfonic acid soda, Anionic system reactive emulsifiers, such as 2-hydroxyethyl (meta) acryloyl phosphate : Polyoxyethylene alkenyl phenyl ether, The Nonion system reactive emulsifiers, such as polyoxyethylene (meta) acryloyl ether : The reactive emulsifier generally marketed, For example, Aqualon HS-10, new frontier A-229E (above Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make), ADEKA rear soap SE-3N, SE-5N, SE-10N, SE-20N, SE-30N (above Asahi Denka Kogyo K.K. make), AntoxMS-60, MS-2N, RA-1120, RA-2614 (above product made from Japanese Emulsifier), Elemi Norian JS-2, RS-30 (above Sanyo Chemical Industries, Ltd. make), Anionic system reactive emulsifiers, such as RATEMURU S-120A, S-180A, and S-180 (above Kao Corp. make), Aqualon RN-20, RN-30, RN-50, new frontier N-177E (above Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make), ADEKA rear soap NE-10, NE-20, NE-30, NE-40 (above Asahi Denka Kogyo K.K. make), RMA-564, RMA-568, RMA-1114 (above product made from Japanese Emulsifier), NK ester M-20G, M-40G, M-90G. The Nonion system reactive emulsifiers, such as M-230G (above Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make), etc. are mentioned.

[0020]About an anionic system and a cation system reactive emulsifier, it is also possible among these emulsifiers to use it as a hydrophilic radical content unsaturated monomer described above. It is also possible to, use the emulsifier of marketing of those other than these, of course, and it is also possible to use together two or more of sorts of these.

[0021]As dispersion stabilizer of others other than an emulsifier, for example Polyvinyl alcohol and its derivative (for example, polyvinyl alcohol etc. which have a sulfhydryl group), Cellulose and its derivative, starch and its derivative, styrene maleic acid resin, Mallein-ized polybutadiene, a mallein-ized alkyd resin, polyacrylic acid (salt), Composition or the natural water soluble polymer of the formalin condensate of polyacrylamide, water soluble acrylic

resin, and a melamine sulfonate, a polyvinyl pyrrolidone, etc. is mentioned, and one sort or two sorts or more of these mixtures can be used. Especially, it is desirable from the redispersibility and the water resisting property to water of the resin powder which the formalin condensate of polyvinyl alcohol and its derivatives (for example, polyvinyl alcohol etc. which has a sulphydryl group), and a melamine sulfonate dried being obtained. May use these dispersion stabilizer as dispersion stabilizer under polymerization like JP,1-57066,B or a JP,6-128443,A statement, for example, and, By carrying out adding after mixing to a synthetic resin aqueous emulsion etc., the solution of these dispersion stabilizer can also be added to a synthetic resin aqueous emulsion.

[0022]Especially as a polymerization initiator, although not restricted, electromagnetic waves, such as various polymerization initiators like an azo compound and organic peroxide and also ultraviolet rays, etc. are adopted, for example, and it gets. Specifically, potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, hydrogen peroxide, azobisisobutyronitrile and its hydrochloride, a cumene hydroperoxide, tert-butyl hydroperoxide, etc. are mentioned. The publicly known redox system initiator used combining reducing agents, such as these persulfate or peroxides, metal ions, such as iron ion, and sodium sulfo- KISHIRETO formaldehyde, pyrosulfurous acid soda, and L-ascorbic acid, can also be used.

[0023]Reaction temperature in particular is not restricted, but a polymerization initiator given in the preceding clause decomposes or dissociates efficiently, what is necessary is just sufficient temperature requirement to produce and cheat out of a polymerization reaction, and a polymerization reaction is performed under ordinary pressure or application of pressure if needed.

[0024]The synthetic resin aqueous emulsion of this invention is introduced into a pulse-shock-waves dryer with pumps for synthetic resin aqueous emulsion conveyance, such as a rotary pump, a diaphragm pump, and a vane pump, and is near the combustion gas exhaust port of a pulse combustor, A fine drop is usually formed by 0.1-100 micrometers with atomizer (spray pump) devices, such as a pressure nozzle, 2 hydraulic nozzles, and a rotation-disks type atomizer, and disintegration is dried and carried out by the pulse combustion wave.

[0025]The bulk density or the particle diameter of resin powder obtained can be suitably adjusted with concentration, viscosity, etc. of a synthetic resin aqueous emulsion which are supplied, such as a gestalt, a pressure, revolving speed, etc. of an atomizer. As for the particle diameter of resin powder, from the handling of the resin powder obtained, 0.1 micrometers or more are preferred. In order to carry out re dispersion to water and to use it for it, 10 micrometers or less are preferred.

[0026]Although it adjusts and the temperature in a drying room may be suitably controlled by combustion heat quantity of a pulse combustor, a moisture content contained in the synthetic resin aqueous emulsion supplied to a dryer and temperature, temperature, an introduction

amount, etc. of the air (called the secondary air) which is introduced into a drying room apart from combustion gas, and conveys resin powder, 40-80 ** is preferred. Catching of resin powder which resin adhesion on wall surfaces, such as piping which has combined a drying room or a cyclone system, and these, becomes remarkable, and makes the purpose will not only become difficult, but [if the temperature in a drying room exceeds 80 **] weld of resin particles becomes remarkable and water redispersibility is no longer obtained. It becomes difficult for the temperature in a drying room to fully dry a synthetic resin aqueous emulsion at less than 40 **.

[0027]It is sent to powder capturing devices, such as a cyclone system and a bag filter device, with combustion gas and the secondary air, resin powder is caught, and the dried resin powder obtains a product.

[0028]Since storage stability is made to improve to the synthetic resin powder obtained by this invention, an anti-binder can also be used for it. Powder has condensed and blocked [caking and] by loading under storage, etc., and since it is prevention of this phenomenon, as for resin in which a glass transition point is comparatively low, the method of adding an anti-binder is known. When drying the method and synthetic resin aqueous emulsion which are added to the resin powder after-izing in the end of dried powder, and are mixed uniformly, all of the method of spraying an anti-binder simultaneously can be taken, but since homogeneous-mixing nature and epontic [alternative] are obtained and a caking preventive effect is acquired more in a small quantity, the latter method is preferred.

[0029]As this anti-binder, the inorganic powder of particles is preferred, for example, calcium carbonate, clay, a silicic anhydride, aluminum silicate, silica, talc, an alumina white, etc. may be used. Although the quantity in particular of an anti-binder is not limited, the range of 0.1 to 20 weight section is preferred to resin powder 100 weight section.

[0030]The synthetic resin powder obtained by this invention, for example PET, nylon, PEN, Film surface processing agent uses, such as PVA, PP, PE, and ST, textiles, paper, It can be used for plastisols, such as a textile processing agent use and wallpaper, distemper, a vehicle use for water color ink, etc. of back coat agents, such as adhesives uses, such as a plastic, building materials, wallpaper, and thermal insulation, a cement-mortar modifier use, artificial leather, textiles finish, a sheet, and a carpet.

[0031]Various additive agents can also be blended with the synthetic resin powder obtained by this invention. For example, the viscous improving agent in an adhesives use, a water retention agent, a tackifier, a thickener, etc., The viscous improving agent in the binder for paints, or the binder use for water color ink, The AE agent in cement or a mortar modifier use and water reducing agents, such as the leveling agent in a textiles finishing way and sprays for preventing static electricity, such as a thickener, a pigment agent, stabilizer, and a defoaming agent, a fiber softening agent, a thickener, and a defoaming agent, a water retention agent, a

thickener, a plasticizer, a waterproof agent, etc. are mentioned. When it may add to the synthetic resin aqueous emulsion before desiccation and dries according to the gestalt of the additive agent, the method of spraying simultaneously or the method of adding to the synthetic resin powder after desiccation is also possible for these additive agents.

[0032]Next, an example is given and this invention is explained concretely.

[0033]

[Example] The following examples explain this invention in detail. This invention is not limited only to these examples. The inside of a sentence "part" and "%" are weight references as long as there is no notice.

[0034]The synthetic example 1 (manufacture of the synthetic resin aqueous emulsion 1) Agitating equipment, a thermometer, and a reflux condenser in the reaction vessel which it had 81 copies of ion exchange water, Neo Pelex F-25(Anionic-system emulsifier by Kao Corp.: Sodium dodecylbenzenesulfonate)2 copy, The emulgen 940 (Nonion system emulsifier by Kao Corp.: polyoxyethylene nonylphenyl ether) 1.5 copy was taught, and 0.5 copy of ammonium persulfate was prepared, warming and stirring at 75-80 ** under a nitrogen air current.

[0035]Subsequently, 60 copies of 15% solution of Gosenol GL-05 (partial saponification polyvinyl alcohol by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: saponification degree %, 1000 or less degree of polymerization of 88 mol), Respectively for 180 minutes is required, the mixture which consists of 55 copies of butyl acrylate, 42 copies of methyl methacrylate, and three copies of methacrylic acid is dropped, copolymerization was carried out, it held for 30 minutes at the temperature further, and the polymerization was made to complete.

Subsequently, it cooled at 30 ** and an ammonia solution and ion exchange water adjusted to 45% of pH 8.0 solid content 28%.

[0036]The synthetic example 2 (manufacture of the synthetic resin aqueous emulsion 2) Agitating equipment, a thermometer, and a reflux condenser in the reaction vessel which it had 100 copies of ion exchange water, Aimard 10(Anionic-system emulsifier by Kao Corp.: Lauryl sodium sulfate)1 copy, and emulgen 940(Nonion system emulsifier by Kao Corp.: Polyoxyethylene nonylphenyl ether)4 copy is taught, 0.5 copy of potassium persulfate was prepared warming and stirring at 80 ** under a nitrogen air current. Subsequently, the monomeric mixture which consists of two copies of 50 copies of 2-ethylhexyl acrylate, 48 copies of methyl methacrylate, and methacrylic acid was dropped over 3 hours.

[0037]After adding 0.1 copy of potassium persulfate further and holding at 80 ** after the end of dropping for 2 hours, it cooled to the room temperature, and 14%, pH was adjusted to 8.7 and solid content was adjusted with an ammonia solution and ion exchange water to 45%.

[0038]The synthetic example 3 (manufacture of the formalin condensate of a melamine sulfonate)

81 copies of formalin, 26 copies of sodium hydrogen sulfite, and 4.4 copies of sodium

hydroxide 49 copies of ion exchange water, 42 copies of melamine, and 37% in the reaction vessel provided with agitating equipment, the thermometer, and the reflux condenser by ****. After setting pH of the system of reaction to 13.0, temperature up was carried out to 75 **, and it held to the temperature for 2.5 hours.

[0039] Subsequently, the temperature within the system of reaction was 55 **, what diluted concentrated sulfuric acid of 7.1 copies with the water of 100 copies was dropped over 1 hour, and pH was set to 4.4.

[0040]The reaction mixture became the temperature with the ** tone in the place held for 1 hour, that is, as for the Brookfield viscosity at 25 **, 15000 mPa-s was shown. At this time, the water of 150 copies was added and it held to the temperature further for 3 hours.

[0041]Five copies of sodium hydroxide and 70 copies of water were added, and the appropriate back cooled to the room temperature.

[0042]20% of solid content, viscosity 180 mPa·s, the pH 11.2 weight average molecular weight 300,000, and colorlessness -- the formalin condensate of the liquefied translucent melamine sulfonate was obtained.

[0043]The synthetic example 4 (manufacture of an ethylene-vinyl acetate copolymerization synthetic resin aqueous emulsion)

To a stainless steel nature resisting pressure reactor, 123.5 copies of ion exchange water, neo Pelex F-25(Anionic-system emulsifier by Kao Corp.: Sodium dodecylbenzenesulfonate)2 copy, Emulgen 940 (Kao [Corp.] SEINONION system emulsifier: polyoxyethylene nonylphenyl ether) 1.5 copy, Gosenol GL-05 (partial saponification polyvinyl alcohol by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: -- saponification degree % of 88 mol.) 4.0 copies of 1000 or less degrees-of-polymerization, and Gosenol GH-17 (partial saponification polyvinyl alcohol by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: -- saponification degree % of 88 mol.) 4.0 copies of or more 1500 degrees of polymerization are taught, you heat and stir at 75-80 **, and it is made to dissolve enough, and 85 copies of after-cooling vinyl acetate was added, and was made to stir and emulsify to 40 **.

[0044]0.5 copy of pyrosulfurous acid soda and 0.01 copy of ferric sulfate were added, and it pressurized until it sealed the resisting pressure reactor, and became after replacing the inside of a system with nitrogen and reached 15 atmospheres in the inside of a system with ethylene. What dissolved 0.5 copy of ammonium persulfate and 0.5 copy of 28% ammonia solution in ten copies of water was dropped over 4 hours, stirring by keeping the temperature in a system at 40 **, it held at the temperature further for 3 hours, and the polymerization was made to complete.

[0045]The obtained synthetic resin aqueous emulsions 3 are 44.6% of solid content, pH 5.5, and vinyl acetate:ethylene (copolymerization ratio) =85:15 (at 80 **, the sodium hydroxide solution of 1 mol/dm³ hydrolyzes and the ester group of the obtained synthetic resin aqueous

emulsion). It computes from the amount of consumption of a base. It was.

[0046]The synthetic resin aqueous emulsion 1 obtained in the example 1 of example 1 composition is diluted with ion exchange water to 20% of solid content, Using the pulse-shock-waves dryer ((Pulcom)25 type: contest the PAL by Osaka Fuji Ultrasonic Engineering Co., Ltd. rated-burning-capacity; 83.7 MJ/h) which equipped 2 hydraulic nozzles as an atomiser, it dried on condition of the following and resin powder was obtained. Although very slight deposition of the resin powder to the inside of a drying room, piping, a cyclone, etc. was accepted, it was easily removable from the wall surface with a broom etc. The result of having examined the redispersibility to the moisture regain of the obtained resin powder, particle diameter, and water was shown in the 1st table.

[0047]Drying condition combustion amount : 51.1 MJ/h secondary air amount : 750-m³/h atomizing pressure : The degree of 600kPa drying-room internal temperature: The amount of 50 ** feeding : 15kg/h [0048]-izing [the synthetic resin aqueous emulsion 2 obtained in the example 2 of example 2 composition / with ion exchange water / 20% of solid content / diluted and] in the end of dried powder. The dryer and the drying condition were made into the same conditions as Example 1. Although deposition of the resin powder to the inside of a drying room, piping, a cyclone, etc. was accepted, it was easily removable from the wall surface with a broom etc. The result was shown in the 1st table.

[0049]To 100 copies of the synthetic resin aqueous emulsion 2 obtained in the example 2 of example 3 composition, it added and 30 copies of 15% solution of Gosenol GL-05 (partial saponification polyvinyl alcohol by the Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.: saponification degree %, 1000 or less degree of polymerization of 88 mol) was mixed well. -izing [with ion exchange water / solid content /% / 20 / diluted and] in the end of dried powder. The dryer and the drying condition were made into the same conditions as Example 1. Although very slight deposition of the resin powder to the inside of a drying room, piping, a cyclone, etc. was accepted, it was easily removable from the wall surface with a broom etc. The result was shown in the 1st table.

[0050]It added and 22.5 copies of formalin condensate of the melamine sulfonate obtained by 100 copies of the synthetic resin aqueous emulsion 2 obtained in the example 2 of example 4 composition in the synthetic example 3 were mixed well. -izing [with ion exchange water / 20% of solid content / diluted and] in the end of dried powder. The dryer and the drying condition were made into the same conditions as Example 1. Although very slight deposition of the resin powder to the inside of a drying room, piping, a cyclone, etc. was accepted, it was easily removable from the wall surface with a broom etc. The result was shown in the 1st table.

[0051]-izing [the synthetic resin aqueous emulsion 3 obtained in the example 4 of example 5 composition / with ion exchange water / 20% of solid content / diluted and] in the end of dried powder. The dryer and the drying condition were made into the same conditions as Example 1.

Although deposition of the resin powder to the inside of a drying room, piping, a cyclone, etc. was accepted, it was easily removable from the wall surface with a broom etc. The result was shown in the 1st table.

[0052]By adjusting example 6 combustion amount and a secondary air amount, except having set the degree of drying room internal temperature as 75 **, and having dried, the synthetic resin aqueous emulsion 1 obtained in the synthetic example 1 by the same method as Example 1 was dried, and resin powder was obtained. The result was shown in the 1st table.

[0053]A pulse-shock-waves dryer (J. Pulse Dryer made from Jireh Corporation (U.S.)) is used for the synthetic resin aqueous emulsion 1 obtained in the example 1 of example 7 composition, and they are the degree of drying room internal temperature of 75 **, and the amount of feeding. Desiccation and resin powder were obtained on condition of 8 kg/h. The result was shown in the 1st table.

[0054]Drying condition combustion amount : 46.4 MJ/h secondary air amount : The degree of 280 m³/h drying-room internal temperature: The amount of 75 ** feeding : 8kg/h [0055]By adjusting example 8 combustion amount and a secondary air amount, except having set the degree of drying room internal temperature as 90 **, and having dried, the synthetic resin aqueous emulsion 1 obtained in the synthetic example 1 by the same method as Example 1 was dried, and resin powder was obtained. The result was shown in the 1st table.

[0056]The synthetic resin aqueous emulsion 1 obtained in the example 1 of comparative example 1 composition was diluted with ion exchange water to 30% of solid content, and desiccation and resin powder-ization were performed on condition of the following using the spray dryer (OHKAWARA KAKOHKI make, OC-16 type) equipped with a disk type spray pump. Although a little resin powder was obtained, melting adhesion of resin was observed in the wall surface, and washing by a solvent was required. The result was shown in the 1st table.

[0057]Drying-condition spray-pump disk rotational frequency: 20000-rpm hot-air-drying room entrance temperature : 100 ** hot-air-drying room outlet temperature : The amount of 65 ** feeding : 5.0kg/h [0058][Valuation method of moisture regain] About 4 g of resin powder is extracted on a tin petri dish, and extraction weight is measured with a precision balance. The weight after 4-hour reduced pressure drying was measured with the vacuum dryer which kept it warm 50 **, and it was considered as moisture regain by loss on heating.

[0059][Particle diameter valuation method] SEM (scanning electron microscope) was measured and the appearance of a powder particle and a fusion state were observed.

[0060][A redispersibility valuation method to water]

The A method: 20 g of resin powder and 80 g of distilled water were put into a 200-ml beaker, it stirred for 5 minutes at 5000 rpm using the agitator, and redispersibility was evaluated.

The B method: Except agitating by a hand for 5 minutes using a glass rod, it is the A method

and the same combination method, and redispersibility was evaluated.

[0061] Redispersibility: The same dispersion liquid as the dispersion before O:desiccation are obtained.

O : a great portion of resin powder distributes to water, dispersion liquid are uniform, and sedimentation of resin is slight.

**: Although resin powder is distributed to water, there is much temporal resin sediment.

x: Shortly after stopping churning, re dispersion liquid will separate into a transparent layer and two-layer [of the resin powder which sedimented].

[0062]

[Table 1]

	合成樹脂水性エマルジョン	乾燥機の種類	乾燥温度(℃)
実施例1	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例2	合成例2	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例3	合成例2+PVA	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例4	合成例2+合成例3	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例5	合成例4	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例6	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	75
実施例7	合成例1	Pulse Dryer(Jireh)	75
実施例8	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	90
比較例1	合成例1	Spray Dryer	100

[0063]

[Table 2]

	乾燥機内への樹脂付着	水分率(%)	SEM観察 (大凡の粒子径の範囲)	水再分散性	
				A法	B法
実施例1	軽微 容易に除去	2.2	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例2	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	○	△
実施例3	軽微 容易に除去	2.0	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例4	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着の少ない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例5	軽微 容易に除去	2.3	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例6	軽微 容易に除去	0.7	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	○	○
実施例7	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着のない真球状粒子 (1~50 μm)	◎	○
実施例8	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着の少ない真球状粒子 (1~20 μm)	△	×
比較例1	付着大 除去が困難	1.4	粒子同士が融着した中空粒子 (5~100 μm)	×	×

[0064]

[Effect of the Invention] According to the method of drying the synthetic resin aqueous emulsion

of this invention with a pulse-shock-waves dryer, and using as powdered resin, it turns out that there is also no resin adhesion on a drying room wall surface, and there is also no thermal melting arrival of a powder particle, and resin powder is obtained so that clearly from the above result. It turns out that the obtained resin powder is extremely excellent in the redispersibility to water.

[0065]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-292978

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 J 3/12
C 08 F 6/14
C 08 L 57/00
// (C 08 L 57/00
29:04

識別記号

F I
C 08 J 3/12
C 08 F 6/14
C 08 L 57/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-93383

(22)出願日 平成10年(1998)4月6日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 河原 英昭
大阪府泉大津市条南町4-17-206
(72)発明者 鈴木 保之
大阪府和泉市いぶき野2-23-9
(72)発明者 吉野 文夫
大阪府和泉市いぶき野2-4-11
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】樹脂粉末の製造方法および樹脂粉末

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、樹脂粒子同士の融着、乾燥室壁面への樹脂付着が少なく、水への再分散性が良好である樹脂粉末およびその製造方法にある。

【解決手段】 本発明は、合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とすることを特徴とする樹脂粉末の製造方法及びその樹脂粉末を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末化することを特徴とする樹脂粉末の製造方法。

【請求項2】 パルス衝撃波乾燥装置の乾燥室内の温度が40～80°Cであることを特徴とする請求項1記載の樹脂粉末の製造方法。

【請求項3】 合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイドを樹脂固形分中に1～30重量%含有する請求項1～2記載の樹脂粉末の製造方法。

【請求項4】 合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末化することにより得られる樹脂粉末。

【請求項5】 合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイドを樹脂固形分中に1～30重量%含有する請求項3記載の樹脂粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末樹脂粒子の融着のない、壁面への付着のない、水再分散性に優れた樹脂粉末の製造方法に関するものであり、更に詳しくは合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し樹脂粉末を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境保護の対策として、コーティング材料や各種添加剤等に用いられる合成樹脂は、無公害、省資源で作業性等の観点から溶剤系樹脂より水分散型樹脂や水溶性樹脂等の合成樹脂水分散体に移行しつつある。これら合成樹脂水分散体のうち、加水して攪拌混合することにより、容易に水に分散する粉末樹脂は水再分散性樹脂粉末と呼ばれる。この水再分散性樹脂粉末は使用する直前に加水するため、従来の合成樹脂水分散体に比べ、輸送コストの低減、包装が簡単で輸送しやすい、貯蔵安定性が良好であり凍結の心配がない、使用後に包装容器の廃棄処理がしやすい、などの特徴を有している。

【0003】通常、水再分散性樹脂粉末は、合成樹脂水性エマルジョンを乾燥粉末化することにより製造されている（故に水再分散型樹脂粉末と呼ばれる）。乾燥樹脂粉末化方法は種々あり、例えば噴霧乾燥法、凍結乾燥法、減圧乾燥法等が挙げられるが、一般に生産性などの観点から合成樹脂水性エマルジョンを熱風中に噴霧分散させ、該熱風で搬送しながら急速に乾燥して粉体を得る噴霧乾燥法が広く採用されている。噴霧乾燥法は、熱風で水分を蒸発させて乾燥する性質上、噴霧乾燥装置の熱風温度を低く（100°C以下）すると水分の蒸発効率が

低下、生産性が著しく悪化するため、効率良く乾燥するためには熱風温度が最低でも100°C（好ましくは120°C）以上必要であるとされている。従って、この方法では、ガラス転移温度の低い樹脂だと乾燥室壁面に付着しやすく粉末が得られない、樹脂粒子の溶融・融着により水再分散性などの特性が著しく劣る等の欠点を有していた。

【0004】この様な噴霧乾燥時の熱による樹脂粒子同士の融着を防ぐ方法としては保護コロイドと呼ばれる水溶性の天然あるいは合成高分子化合物を添加する方法が知られている。例えば、特公昭46-12907号公報には、合成樹脂水性エマルジョンに保護コロイドとしてポリビニルアルコールを添加し、噴霧乾燥する方法が提案されている。また、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物を保護コロイドとして使用する方法（特許第2666406号公報）、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアクリル酸等の水溶性高分子を添加し乾燥する方法等が数多く提案されている。しかしながら、樹脂粒子同士の融着を防ぎ良好な水再分散性等を発現するためにはこれら水溶性高分子を多量に添加する必要性があるため、本来の合成樹脂水性エマルジョンの特性を損ね、特に耐水性が不良になるという欠点を有していた。

【0005】更に、特開平5-194681号公報や特開平7-187741号公報には、アルカリ可溶性の乳化重合体のシェルと水不溶性の乳化重合体のコアよりもなるコア-シェル粒子構造を有する重合体粉末の製造方法が提案されているが、このような特定の粒子構造を有する重合体粉末においても特にガラス転移温度の低い重合体の粉末化が困難であるという欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂粒子の融着のない、乾燥室壁面への付着のない合成樹脂水性エマルジョンを効率的に乾燥し樹脂粉末を製造する方法及び水再分散性に優れた樹脂粉末を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために銳意研究した結果、合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥することにより樹脂粒子同士の融着あるいは乾燥室壁面への樹脂付着も少なく、更に水への再分散性が良好な樹脂粉末が得られることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とすることを特徴とする樹脂粉末の製造方法、好ましくはパルス衝撃波乾燥装置の乾燥室内の温度が、40～80°Cであること、好ましくは合成樹脂水性エマルジョンがポリビニルアルコールあるいはメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物より選ばれたいずれか1種以上の保護コロイド

を樹脂固形分中に1～30重量%含有すること、好ましくは合成樹脂水性エマルジョンが、乳化重合により製造され、いわゆるアクリル(スチレン)合成樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョン、エチレン酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョンおよびSBR等のラテックス等であること、該樹脂粉末の製造方法により得られた樹脂粉末を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるパルス衝撃波乾燥装置は、例えば特公平6-33939号公報や米国特許第4708159号公報等に記載されている乾燥装置で、低温で瞬時に乾燥することを特徴とする乾燥装置である。

【0010】該装置は、被乾燥物を乾燥機内へ供給するための定量ポンプ装置、熱源であるパルス燃焼器装置、アトマイザー(噴霧器)装置、燃焼ガスを冷却するために供給される(二次)空気用のコンプレッサー装置、被乾燥物が乾燥される乾燥室装置、乾燥粉末を捕集するサイクロン装置およびバックフィルター装置等の装置により構成されており、必要に応じて例えばエアースウェーバーと呼ばれる如くの壁面へ乾燥空気を吹き付けることにより乾燥物の壁面付着を抑制する付帯装置を装備することも可能であるし、また、乾燥室内の温度を更に低下せしめるための冷却用冷風を乾燥室等へ導入する装置を装備することも可能である。

【0011】パルス燃焼器装置は、燃焼器内で燃料を毎秒數十回～数千回にわたって脈動的に爆発(パルスを発生)せしめることによる極めて燃焼効率の高い燃焼器装置であり、単なる熱に加え、パルス衝撃波(音波、圧力波)を発生せしめることができる。このパルス衝撃波が、被乾燥物のまわりの空気層に衝撃を与えることにより、内部の水分を表面に導き出し、表面で熱エネルギーにより瞬時に水が蒸発する。このようにパルス衝撃波、音波、圧力波および熱エネルギーの働きを組み合わせて利用できるパルス燃焼器装置による乾燥は、熱エネルギーのみに頼る従来の噴霧乾燥法に比べて低温で、しかも瞬時に効率よく乾燥、粉末化が可能である。

【0012】本発明の合成樹脂水性エマルジョンとは、水中で重合性不飽和单量体群を乳化重合せしめて得られる合成樹脂水性分散体である。その樹脂固形分は、好ましくは20～70重量%である。

【0013】本発明の合成樹脂水性エマルジョンは、特に限定されるものではなく乳化重合により製造される公知慣用の樹脂が使用可能であり、いわゆるアクリル(スチレン)合成樹脂水性エマルジョン、酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョン、エチレン酢酸ビニル合成樹脂水性エマルジョンおよびSBR等のラテックス等を例示し得る。勿論、合成樹脂水性エマルジョン以外の水系樹脂をブレンドあるいは複合化粒子化等の公知の方法により複

合化せしめた樹脂も使用可能である。

【0014】本発明に使用される合成樹脂水性エマルジョンの製造方法については特に限定されるものではなく、公知慣用の方法により製造することができる。例えば、乳化剤を含有する水相中へ重合性不飽和单量体群を滴下、重合開始剤により重合せしめる方法、予め乳化剤等により重合性不飽和单量体の分散液を調整し重合開始剤により重合せしめる方法、乳化剤の替わりに合成あるいは天然の水溶性高分子を用いる方法、カルボン酸基含有の重合性不飽和单量体群を予め重合せしめ、該酸基を中和後、残りの重合性不飽和单量体群を重合するいわゆるソープフリー乳化重合法等が挙げられる。更に、例えば、特開平5-194681号公報や特開平7-187741号公報記載のコアーシェル粒子構造を有するエマルジョンの製造方法も使用することができる。

【0015】本発明に使用される重合性不飽和单量体のうち親水性官能基を有する重合性不飽和单量体としては、一つの分子内に重合性不飽和基と親水性基を併せ持つ化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸またはそのモノエステル、フマル酸またはそのモノエステル、イタコン酸またはそのモノエステル、クロトン酸、p-ビニル安息香酸などのカルボン酸基含有重合性不飽和单量体およびこれらの塩；2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基含有重合性不飽和单量体およびこれらの塩；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、N-メチルビニルピリジウムクロライド、(メタ)アリルトリエチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の第3級または第4級アミノ基含有重合性不飽和单量体等が挙げられる。これらの親水性官能基含有重合性不飽和单量体は単独でもあるいは2種以上併用しても良い。

【0016】また、以上の親水性官能基含有重合性不飽和单量体以外の補助的な親水性官能基含有重合性不飽和单量体としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有重合性不飽和单量体、(メタ)アクリルアミド、n-メチロール(メタ)アクリルアミドなどアミド基含有重合性不飽和单量体等が挙げられ、水分散性樹脂粉末の水分散性を向上するため使用することができる。

【0017】上記以外の重合性不飽和单量体としては、分子内に重合性不飽和基を持つ化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、メチル(メタ)アクリ

レート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリルエステル類のアクリル系不飽和单量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸のジエステル類、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロルメチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族不飽和单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系不飽和单量体、ブタジエン、イソブレン等の共役ジオレフィン不飽和单量体、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート等の多官能不飽和单量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のビニル系不飽和单量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクチルビニルエステル、ペオバ9、ペオバ10、ペオバ11(ペオバ：シェルケミカルカンパニー社商標)等のビニルエステル系不飽和单量体、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等のビニルエーテル系不飽和单量体、エチルアリルエーテル等のアリルエーテル系不飽和单量体、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロアルキルアクリレート、パーフルオロアルキルメタクリレート等のハロゲン含有不飽和单量体等が挙げられる。

【0018】その他の反応性官能基を有する重合性不飽和单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエボキシ基含有不飽和单量体、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン等のビニルシラン系不飽和单量体、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルブチルケトン、ダイアセトンアクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルアセトフェノン、ビニルベンゾフェノン等のカルボニル基含有不飽和单量体等が挙げられる。

【0019】また必要により、重合系不飽和单量体10重量部に対し、0~20重量部の範囲で界面活性剤

(乳化剤)を使用することができる。代表的な乳化剤を例示するに止めるとすれば、例えばアルキルサルフェート、アルカンスルフォネート、アルキルベンゼンスルフォネート、アルキルアリールポリエーテル硫酸塩、(ジ)アルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルサルフェート等のようなアニオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体等のようなノニオン系乳化剤；セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルビリジニウムクロリド等のようなカチオン系乳化剤；(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸アンモニウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルケニルフェニルスルホン酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルケニルフェニル硫酸ソーダ、ナトリウムアリルアルキルスルホサクシネート、(メタ)アクリル酸ポリオキシプロピレンスルホン酸ソーダ、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート等のアニオン系反応性乳化剤；ポリオキシエチレンアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(メタ)アクリロイルエーテル等のノニオン系反応性乳化剤；一般的に市販されている反応性乳化剤、例えばアクアロンHS-10、ニューフロンティアA-229E(以上第一工業製薬(株)製)、アデカリーソープSE-3N、SE-5N、SE-10N、SE-20N、SE-30N(以上旭電化工業(株)製)、AntoxMS-60、MS-2N、RA-1120、RA-2614(以上日本乳化剤(株)製)、エレミノールJS-2、RS-30(以上三洋化成工業(株)製)、ラテムルS-120A、S-180A、S-180(以上花王(株)製)等のアニオン系反応性乳化剤、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、ニューフロンティアN-177E(以上第一工業製薬(株)製)、アデカリーソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40(以上旭電化工業(株)製)、RMA-564、RMA-568、RMA-1114(以上日本乳化剤(株)製)、NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G(以上新中村化学工業(株)製)等のノニオン系反応性乳化剤等が挙げられる。

【0020】これら乳化剤のうちアニオン系およびカチオン系反応性乳化剤については、上記で述べた親水性基含有不飽和单量体として使用することも可能である。勿論これら以外の市販の乳化剤を用いることも可能であり、これらのうちの2種以上を併用することも可能である。

【0021】乳化剤以外のその他の分散安定剤としては、例えば、ポリビニルアルコールおよびその誘導体(例えばメルカプト基を有するポリビニルアルコール

等)、セルロースおよびその誘導体、澱粉およびその誘導体、スチレンマレイン酸樹脂、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリラミド、水溶性アクリル樹脂、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリビニルビロリドン等の合成あるいは天然の水溶性高分子が挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。中でも、ポリビニルアルコールおよびその誘導体(例えばメルカプト基を有するポリビニルアルコール等)、メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物が、乾燥した樹脂粉末の水への再分散性と耐水性が得られることから好ましい。これらの分散安定剤は、例えば、特公平1-57066号公報や特開平6-128443号公報記載のように重合中の分散安定剤として用いても良いし、これらの分散安定剤の水溶液を合成樹脂水性エマルジョンに後添加する等の方法により、合成樹脂水性エマルジョンに添加することもできる。

【0022】重合開始剤としては、特に制限されないが、例えばアゾ化合物、有機過酸化物の如き各種重合開始剤、更には紫外線などの電磁波等が採用される。具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、アゾビスイソブチロニトリルおよびその塩酸塩、クメンハイドロパーーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーーオキサイド等が挙げられる。更に、これらの過硫酸塩または過酸化物と、鉄イオンなどの金属イオンおよびナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、L-アスコルビン酸などの還元剤を組み合わせて用いる公知のレドックス系開始剤も用いることができる。

【0023】反応温度は、特に制限されず、前項記載の重合開始剤が効率良く分解あるいは解離し、重合反応を生じせしめるに充分な温度範囲であれば良く、必要に応じ常圧下または加圧下で重合反応が行われる。

【0024】本発明の合成樹脂水性エマルジョンは、ロータリーポンプ、ダイヤフラムポンプ、ベーンポンプ等合成樹脂水性エマルジョン搬送用のポンプによりパルス衝撃波乾燥装置に導入され、パルス燃焼器の燃焼ガス排出口付近で、圧力ノズル、2流体ノズル、回転ディスク式アトマイザー等のアトマイザー(噴霧器)装置により通常0.1~100μmに微液滴化され、パルス燃焼波により乾燥、粉末化される。

【0025】得られる樹脂粉末の嵩密度あるいは粒子径は、アトマイザーの形態、圧力および回転速度等、供給される合成樹脂水性エマルジョンの濃度および粘度等により適宜調整し得る。樹脂粉末の粒子径は、得られる樹脂粉末の取り扱い上からは0.1μm以上が好ましい。また、水に再分散し使用するためには10μm以下が好ましい。

【0026】乾燥室内的温度は、パルス燃焼器の燃焼熱量、乾燥機へ供給される合成樹脂水性エマルジョン中に

含まれる水分量および温度、燃焼ガスとは別に乾燥室に導入され樹脂粉末を搬送する空気(二次空気と呼ばれる)の温度とその導入量等により適宜調整、制御され得るが、40~80℃が好ましい。乾燥室内の温度が80℃を超えると、乾燥室あるいはサイクロン装置、およびこれらを結合している配管等の壁面への樹脂付着が顕著となり目的とする樹脂粉末の捕集が困難となるばかりでなく、樹脂粒子同士の融着が顕著となり水再分散性が得られなくなる。また、乾燥室内的温度が40℃未満では合成樹脂水性エマルジョンを十分に乾燥することが難しくなる。

【0027】乾燥された樹脂粉末は、燃焼ガスや二次空気とともにサイクロン装置やバッグフィルター装置等の粉末捕集装置に送られ、樹脂粉末が捕集され製品を得る。

【0028】本発明で得られた合成樹脂粉末に、貯蔵安定性を向上せしめるため抗粘結剤を使用することもできる。ガラス転移点が比較的低い樹脂は、貯蔵中の積載等により粉末同士が粘結、凝集しブロック化することがあり、この現象の防止のため抗粘結剤を添加する方法が知られている。乾燥粉末化後の樹脂粉末に添加し均一に混合する方法、合成樹脂水性エマルジョンを乾燥する際に抗粘結剤を同時に噴霧する方法の何れも採りうるが、均一混合性と選択的な表面付着性が得られより少量で粘結防止効果が得られることから後者の方法が好ましい。

【0029】かかる抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、例えば、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、シリカ、タルク、アルミナホワイト等が使用され得る。抗粘結剤の量は特に限定されないが、樹脂粉末100重量部に対し0.1~20重量部の範囲が好ましい。

【0030】本発明で得られた合成樹脂粉末は、例えば、PET、ナイロン、PEN、PVA、PP、PE、ST等のフィルム表面処理剤用途、繊維、紙、プラスチック、建材、壁紙、断熱材等の接着剤用途、セメント・モルタル改質剤用途、人工皮革、繊維仕上、シートやカーペット等のバックコート剤といった繊維加工剤用途、壁紙等のプラスチゾル、水性塗料や水性インキ用のビヒクル用途等に使用することができる。

【0031】本発明で得られた合成樹脂粉末に各種添加剤を配合することもできる。例えば、接着剤用途における粘性改良剤、保水剤、粘着付与剤、増粘剤等、塗料用バインダーや水性インキ用バインダー用途における粘性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、安定剤、消泡剤等、繊維仕上用途におけるレベリング剤、帶電防止剤、繊維柔軟剤、増粘剤、消泡剤等、セメントやモルタル改質剤用途におけるAE剤、減水剤、保水剤、増粘剤、流動化剤、防水剤等が挙げられる。これらの添加剤はその添加剤の形態により、乾燥前の合成樹脂水性エマルジョンに添加しても良いし、乾燥する際に同時に噴霧する方法、ある

いは乾燥後の合成樹脂粉末に添加する方法も可能である。

【0032】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0033】

【実施例】本発明を以下の実施例にて詳細に説明する。本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、文中「部」、「%」は、断りのない限り重量基準である。

【0034】合成例1（合成樹脂水性エマルジョン1の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水81部、ネオペレックスF-25（花王（株）製のアニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ）2部、エマルゲン940（花王（株）製のノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）1.5部を仕込み、窒素気流下で75～80℃に加温、攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.5部を仕込んだ。

【0035】次いで、ゴーセノールGL-05（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mο1%、重合度1000以下）の1.5%水溶液60部と、ブチラクリレート55部、メチルメタクリレート42部及びメタクリル酸3部よりなる混合物をそれぞれ180分間を要して滴下して共重合せしめ、更に同温度で30分間保持して重合を完結せしめた。次いで30℃に冷却し、28%アンモニア水とイオン交換水とでpH8.0、固形分4.5%に調整した。

【0036】合成例2（合成樹脂水性エマルジョン2の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水100部、エマール10（花王（株）製のアニオン系乳化剤：ラウリル硫酸ソーダ）1部及びエマルゲン940（花王（株）製ノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）4部を仕込み、窒素気流下で80℃に加温、攪拌しながら過硫酸カリウム0.5部を仕込んだ。次いで、2-エチルヘキシラクリレート50部、メチルメタクリレート48部及びメタクリル酸の2部よりなる单量体混合物を3時間かけて滴下した。

【0037】滴下終了後、さらに過硫酸カリウム0.1部を加えて80℃に2時間保持してから室温まで冷却し、1.4%アンモニア水とイオン交換水とでpHを8.7に、固形分を4.5%に調整した。

【0038】合成例3（メラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物の製造）

攪拌装置、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器中に、イオン交換水49部、メラミン42部、3.7%ホルマリン81部、亜硫酸水素ナトリウム26部、水酸化ナトリウム4.4部を仕込んで、反応系のpHを13.0と

してから75℃に昇温し、同温度に2.5時間保持した。

【0039】次いで、反応系内の温度を55℃とし、7.1部の濃硫酸を100部の水で希釈したもの1時間かけて滴下し pHを4.4とした。

【0040】更に、同温度に1時間保持したところで、反応混合物が粘調となり、つまり25℃におけるブルックフィールド粘度は15000mPa·sを示した。この時点で、150部の水を添加して更に同温度に3時間保持した。

【0041】かかるのち、水酸化ナトリウムの5部と水の70部とを添加して室温まで冷却した。

【0042】固形分20%、粘度180mPa·s、pH11.2、重量平均分子量30万、無色半透明液状のメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物を得た。

【0043】合成例4（エチレン-酢酸ビニル共重合合成樹脂水性エマルジョンの製造）

ステンレス性耐圧反応器にイオン交換水123.5部、ネオペレックスF-25（花王（株）製アニオン系乳化剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ）2部、エマルゲン940（花王（株）セイノニオン系乳化剤：ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル）1.5部、ゴーセノールGL-05（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mο1%、重合度1000以下）4.0部、ゴーセノールGH-17（日本合成化学工業（株）製部分けん化ポリビニルアルコール：けん化度88mο1%、重合度1500以上）4.0部を仕込み、75～80℃に加熱、攪拌して充分溶解せしめ、40℃まで冷却後酢酸ビニル85部を加え

30攪拌して乳化せしめた。

【0044】更に、ビロ亜硫酸ソーダ0.5部と硫酸第二鉄0.01部を加え、耐圧反応器を密閉し窒素で系内を置換後、エチレンで系内を15気圧になるまで加圧した。40℃に系内の温度を保ち攪拌をしながら過硫酸アンモニウム0.5部及び28%アンモニア水0.5部を水10部に溶解したものを4時間かけて滴下し、更に同温度で3時間保持し重合を完結せしめた。

【0045】得られた合成樹脂水性エマルジョン3は固形分44.6%、pH5.5、酢酸ビニル：エチレン40（共重合比）=85:15（得られた合成樹脂水性エマルジョンのエステル基を80℃で1mο1/dm³の水酸化ナトリウム水溶液により加水分解し、塩基の消費量より算出。）であった。

【0046】実施例1

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をイオン交換水で固形分20%に希釈し、噴霧装置として2液体ノズルを装備したパルス衝撃波乾燥装置（大阪富士工業（株）製パルコン（Pulcom）25型：定格燃焼量；83.7MJ/h）を用いて、以下の条件で乾燥し樹脂粉未を得た。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉

11

末の極わずかな堆積が認められたが、等で簡単に壁面より除去可能であった。得られた樹脂粉末の水分率、粒子径、水への再分散性を試験した結果を第1表に示した。

【0047】乾燥条件

燃焼量 : 51.1 MJ/h
二次空気量 : 750 m³/h
噴霧圧力 : 600 kPa
乾燥室内温度 : 50°C
原料供給量 : 15 kg/h

【0048】実施例2

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2をイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の堆積が認められたが、等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

【0049】実施例3

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2の100部にゴーセノールGL-05(日本合成化学工業(株)製部分けん化ポリビニルアルコール:けん化度8.8mol%、重合度1000以下)の15%水溶液30部を添加、よく混合した。更にイオン交換水で固形分を20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の極わずかな堆積が認められたが、等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

【0050】実施例4

合成例2で得られた合成樹脂水性エマルジョン2の100部に合成例3で得られたメラミンスルホン酸塩のホルマリン縮合物22.5部を添加、よく混合した。更にイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の極わずかな堆積が認められたが、等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

【0051】実施例5

合成例4で得られた合成樹脂水性エマルジョン3をイオン交換水で固形分20%に希釈し、乾燥粉末化した。乾燥装置、乾燥条件は実施例1と同様の条件とした。乾燥室内部、配管、サイクロン等への樹脂粉末の堆積が認められたが、等で簡単に壁面より除去可能であった。結果を第1表に示した。

【0052】実施例6

燃焼量と二次空気量を調節することにより乾燥室内温度を75°Cに設定し乾燥した以外は、実施例1と同様な方法で合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1を乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

【0053】実施例7

12

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をパルス衝撃波乾燥装置(J.Jireh Corporation(米国)製Pulse Dryer)を用いて、乾燥室内温度75°C、原料供給量8 kg/hの条件で乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

【0054】乾燥条件

燃焼量 : 46.4 MJ/h
二次空気量 : 280 m³/h
乾燥室内温度 : 75°C

10 原料供給量 : 8 kg/h

【0055】実施例8

燃焼量と二次空気量を調節することにより乾燥室内温度を90°Cに設定し乾燥した以外は、実施例1と同様な方法で合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1を乾燥、樹脂粉末を得た。結果を第1表に示した。

【0056】比較例1

合成例1で得られた合成樹脂水性エマルジョン1をイオン交換水で固形分30%に希釈し、ディスク型噴霧器を装備したスプレードライヤー(大川原化工機(株)製、OC-16型)を用い、以下の条件で乾燥、樹脂粉末化を行った。少量の樹脂粉末が得られたが、壁面に樹脂の溶融付着が認められ、溶剤による洗浄が必要であった。結果を第1表に示した。

【0057】乾燥条件

噴霧器ディスク回転数 : 20000 rpm
熱風乾燥室入口温度 : 100°C
熱風乾燥室出口温度 : 65°C
原料供給量 : 5.0 kg/h

30 【0058】[水分率の評価方法] 樹脂粉末約4 gをブリキシャーレに採取し、精密天秤で採取重量を測定する。50°C保溫した真空乾燥機で4時間減圧乾燥後の重量を測定し、加熱減量を以て水分率とした。

【0059】[粒子径評価方法] SEM(走査型電子顕微鏡)を測定し、粉末粒子の外観、融着状態を観察した。

【0060】[水への再分散性評価方法]

A法: 200 mlビーカーに20 gの樹脂粉末と80 gの蒸留水を入れ、攪拌機を用い、5000 rpmで5分間攪拌し、再分散性を評価した。

40 B法: ガラス棒を用い5分間手で攪拌する以外はA法と同様な配合方法で、再分散性を評価した。

【0061】再分散性: ◎: 乾燥前のディスパージョンと同様な分散液が得られる。

○: 大部分の樹脂粉末が水へ分散し、分散液が均一で樹脂の沈降はわずかである。

△: 樹脂粉末は水へ分散するが、経時の樹脂沈降物が多い。

×: 攪拌を中止すると直ぐに再分散液が透明な層と沈降した樹脂粉末の2層に分離してしまう。

50 【0062】

【表1】

	合成樹脂水性エマルジョン	乾燥機の種類	乾燥温度(℃)
実施例1	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例2	合成例2	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例3	合成例2+PVA	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例4	合成例2+合成例3	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例5	合成例4	Pulse Dryer(Pulcom)	50
実施例6	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	75
実施例7	合成例1	Pulse Dryer(Jireh)	75
実施例8	合成例1	Pulse Dryer(Pulcom)	90
比較例1	合成例1	Spray Dryer	100

【0063】

* * 【表2】

	乾燥機内への樹脂付着	水分率(%)	SEM観察 (大凡の粒子径の範囲)	水再分散性	
				A法	B法
実施例1	軽微 容易に除去	2.2	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例2	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	○	△
実施例3	軽微 容易に除去	2.0	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例4	軽微 容易に除去	1.8	粒子融着の少ない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例5	軽微 容易に除去	2.3	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	◎	◎
実施例6	軽微 容易に除去	0.7	粒子融着のない真球状粒子 (1~20 μm)	○	○
実施例7	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着のない真球状粒子 (1~50 μm)	◎	○
実施例8	軽微 容易に除去	0.4	粒子融着の少ない真球状粒子 (1~20 μm)	△	×
比較例1	付着大 除去が困難	1.4	粒子同士が融着した中空粒子 (5~100 μm)	×	×

【0064】

【発明の効果】以上の結果から明らかのように、本発明の合成樹脂水性エマルジョンをパルス衝撃波乾燥装置で乾燥し粉末樹脂とする方法によれば、乾燥室壁面への樹脂付着もなく、また粉末粒子の熱融着もなく樹脂粉末が得られることが分かる。更に、得られた樹脂粉末は水への再分散性が極めて優れることが分かる。

【0065】

【図面の簡単な説明】

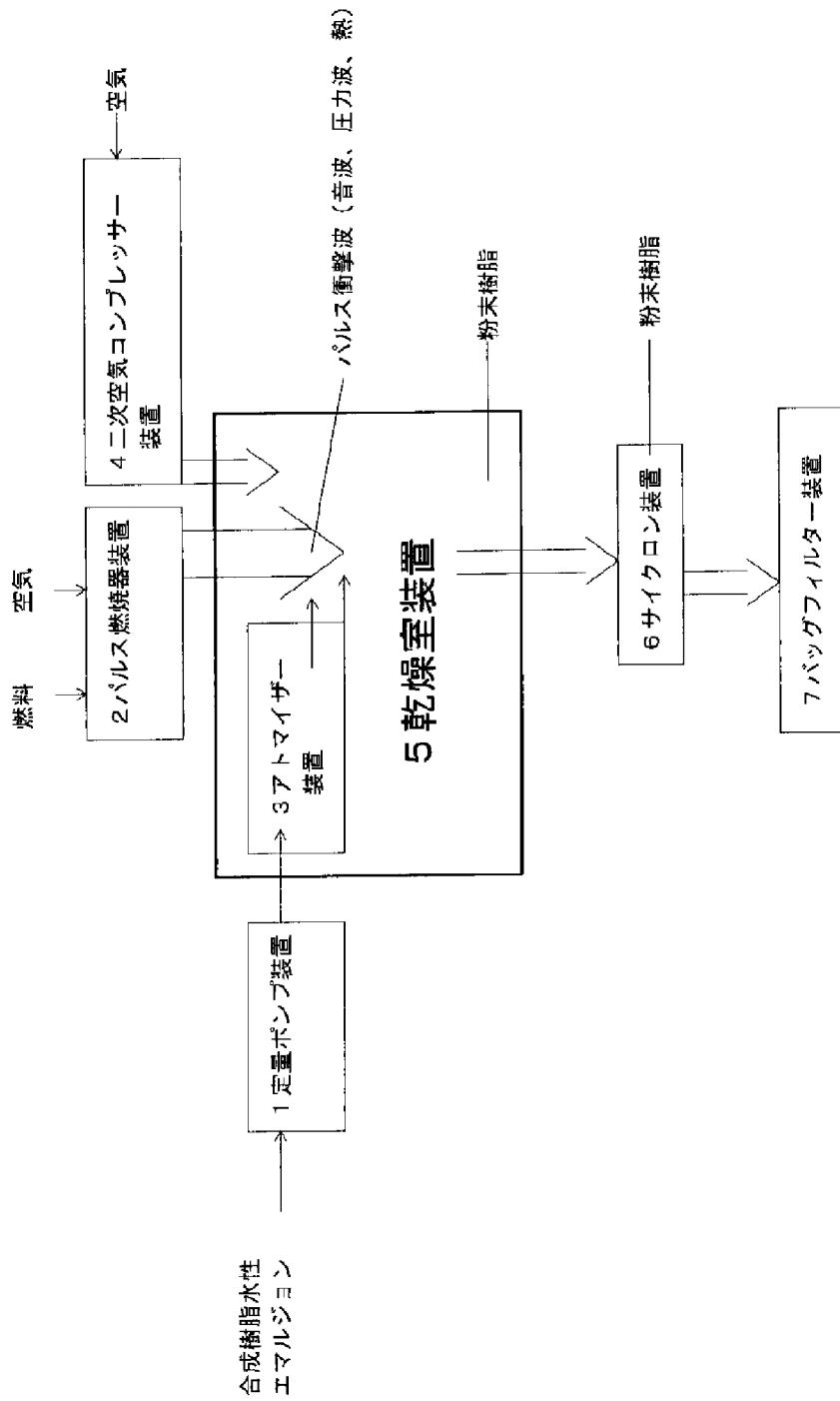
【図1】本発明のパルス衝撃波乾燥装置の概略図を含む※40

※フローチャートである。

【符号の説明】

- 1…定量ポンプ装置
- 2…パルス燃焼器装置
- 3…アトマイザー装置
- 4…2次空気用コンプレッサー
- 5…乾燥室装置
- 6…サイクロン装置
- 7…バックフィルター装置

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
 C 08 L 61:32)
 101:00

識別記号

F I